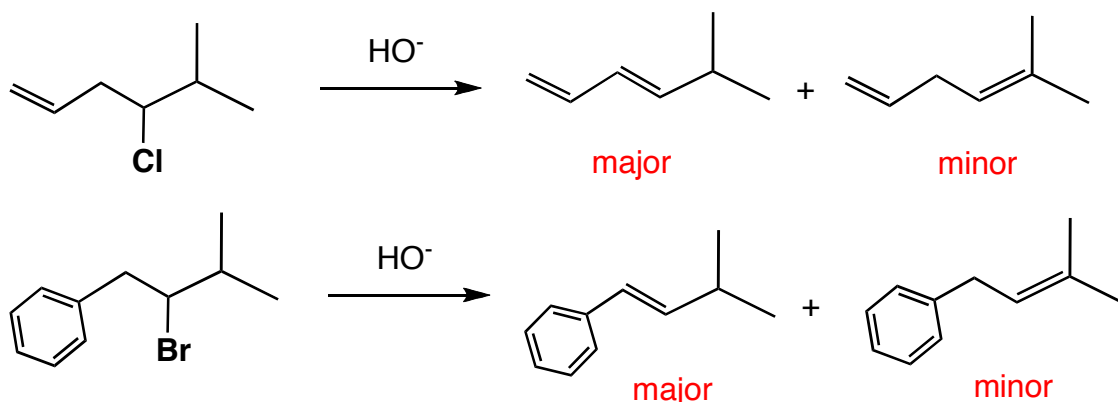


E2 反応 (Bimolecular Elimination)

いくつかの反応

* 次の二例は形成する二重結合が隣りと共役して安定なものが生成する例。

E2 脱離では、生成物に似た遷移状態をとることから、遷移状態の安定性は生成物の安定性から予測できる。安定性に関与する要因として、これまでみてきた 1) 置換基の数や 2) 置換基の立体反発、の他に次のような要因がある。すなわち、**アリルやベンジル**位に二重結合が優先して形成される。その理由は次のように説明出来る。アリルの二重結合部位やベンジルのフェニル基部位が遷移状態で 1.5 重結合と共役して遷移状態を安定化させるということである（自分で遷移状態を描いてみよう）。その結果、生成物は共役系のエネルギー的により安定な生成物を与える。

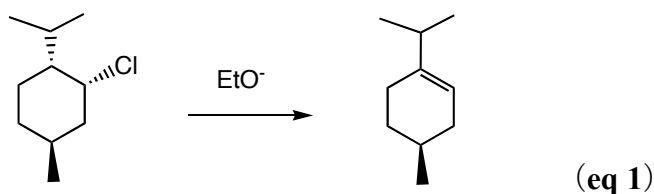


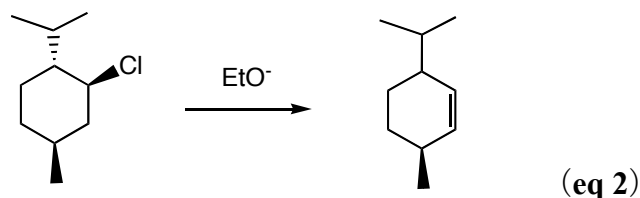
2 箇所の二重結合形成が可能だが、共役系の生成物が置換基の多い二重結合をもつ生成物に優先している

👉 E2 脱離のメカニズムを基に次の化合物のうち、どちらが E2 脱離を起こしやすいか説明しなさい。片方は、極めて反応の進行が遅い (*t*-Bu 基はエクアトリアルにしか配向できない嵩高い置換基であることに注意)。



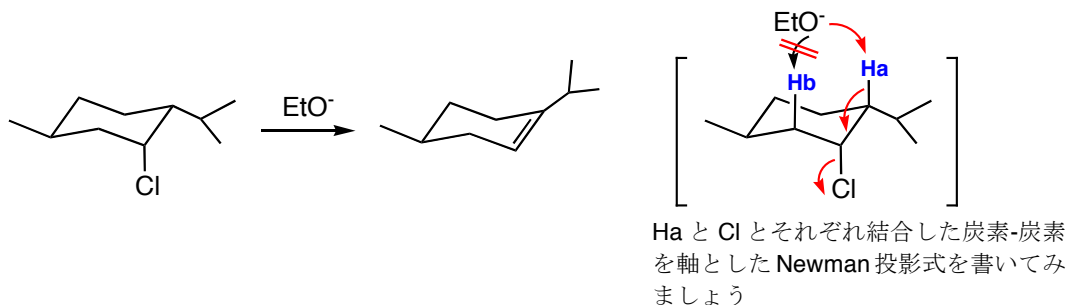
👉 次の 2 つの反応の結果を説明できますか？すなわち、それぞれの塩化物に強塩基を作用させるとそれぞれ**位置選択的**脱離反応が進行して対応する生成物が得られる。何故そのようになるのか説明ができること。





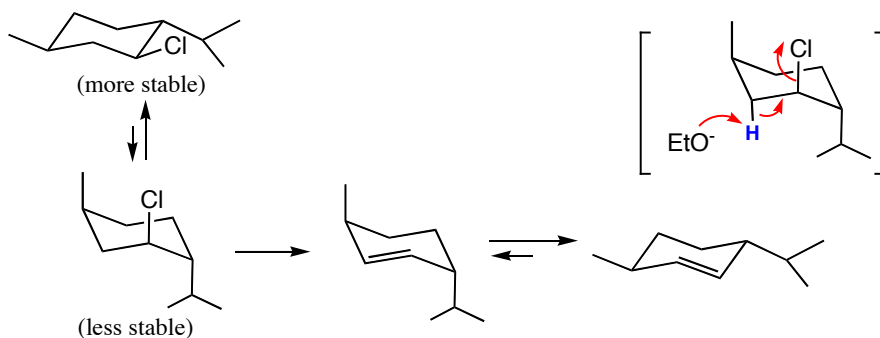
次にこれらの結果の解説をする

(eq 1)



アンチペリプラナー配座で脱離反応が進行する 2 つの可能性があるので、**Ha** の方が選択的に引き抜かれる。それは、置換基の多い遷移状態の方がエネルギー的に低く有利なためである。

(eq 2)



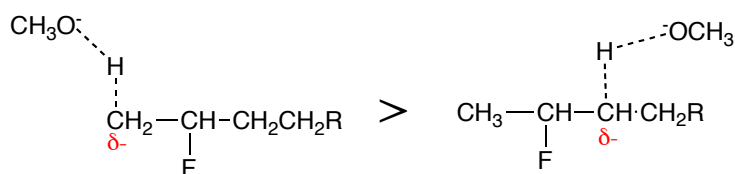
この例では、置換基が全てエクアトリアル配座のものの方が安定であるが、これには脱離のためのアンチペリプラナー配座がとれないので、それのとれる全アキシアル置換基の配座異性体に移り脱離が起こる。アンチペリプラナー配座がとれる個所は一ヶ所しかないので、選択的にその生成物が得られる。エネルギー的に不利な異性体から脱離反応が起こることになるので、反応は進行しにくい。

E2 反応における脱離基の影響

次の表 (表 9. 2) に示された脱離基による生成物の割合が変化する様子を説明できること。

Table 11.2 Products Obtained from the E2 Reaction of CH_3O^- and 2-Halohexanes				
			More substituted product	Less substituted product
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_3\text{O}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$			2-hexene (mixture of E and Z)	1-hexene
Leaving group	Conjugate acid	pK_a		
X = I	HI	-10	81%	19%
X = Br	HBr	-9	72%	28%
X = Cl	HCl	-7	67%	33%
X = F	HF	3.2	30%	70%

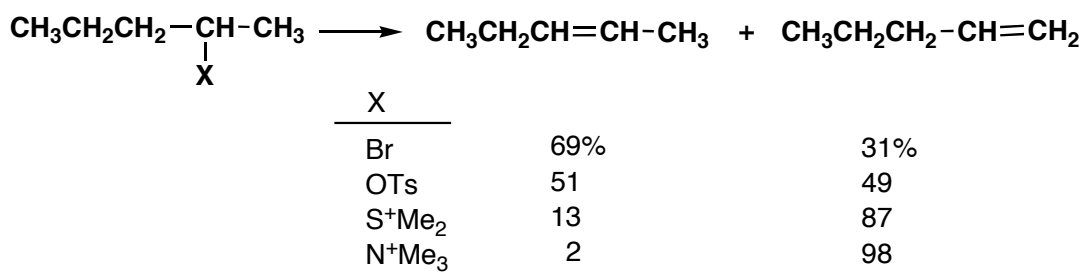
脱離基がフッ素の場合、その脱離能が低いのでアンチペリプラナー遷移状態をとりにくく、脱離基が切れかけるより先により酸性な水素が引き抜かれかけるカルボアニオン様の遷移状態となる(下図)。この様な場合、遷移状態の安定性は何によって決まるだろうか。それは遷移状態にみられる部分陰電荷 δ^- を帯びた炭素原子の安定度をみればいい。 δ^- 性の炭素はアルキル置換基が存在するとその電子押し出し効果(誘起効果、I-効果)によって不安定化される。従って、置換基の少ない炭素上の水素が引き抜かれ易く、置換基の少ない生成物が優先して生成する。



アニオン性の遷移状態：通常の E2 反応の遷移状態(生成物の構造に近い状態をとる)と異なり、アニオン性の遷移状態を経ることがある。その際の遷移状態の安定性の尺度は“置換基の数”より“陰電荷の度合(δ^- 性)”であり、部分陰電荷性の炭素が安定な方の遷移状態がエネルギー的に安定で、その遷移状態から生成物に至る。

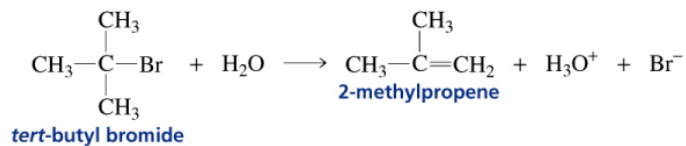
(注：アルキル置換基が少ない陰性炭素の方がエネルギー的に低い。アルキル基の押し出しの誘起効果から了解できるでしょう。)

同様に、次のようなアルカリ条件下での脱離反応では、脱離基の違いによって生成物の生成割合が変わる。脱離能の低い場合ほど末端オレフィン(置換基の少ない方)が多く生成している。



一番下の反応は **Hofmann 脱離** と呼ばれる

E1 反応



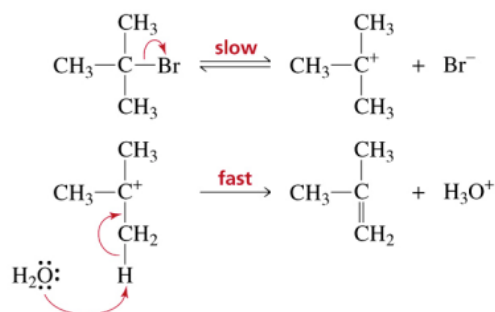
$$\text{rate} = k[\text{alkyl halide}]$$

(この反応は以前、S_N1 反応が起こると説明されたものである)

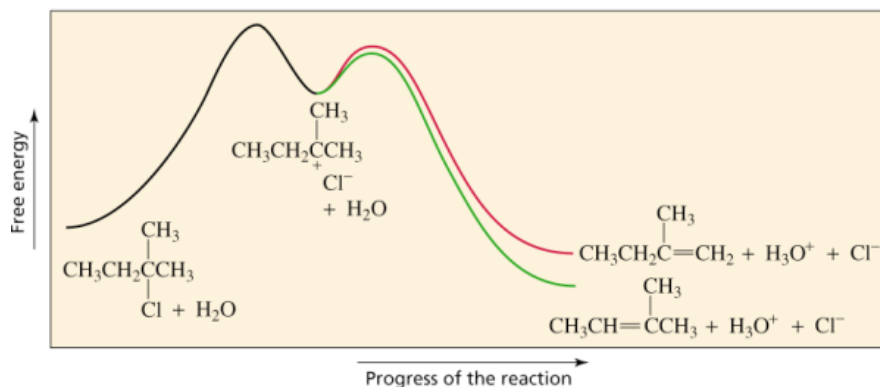
E1 反応が起こりやすい条件 (S_N1 反応の条件でもある)

中性のプロトン性溶媒中で、*求核性が低く、*塩基性が低いため β 水素の引き抜きもできず*カルボカチオンが安定な場合、また、*脱離能が高い脱離基を有する場合に E1 反応が起こりやすい。

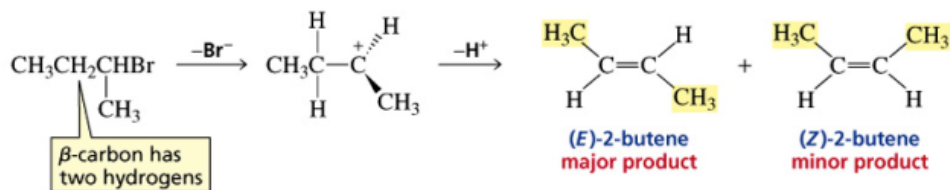
mechanism of the E1 reaction

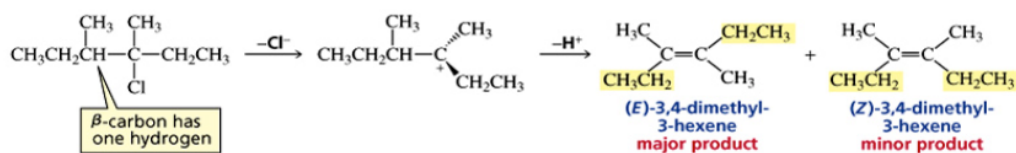


2-chloro-2-methylbutane の E1 反応の反応座標図



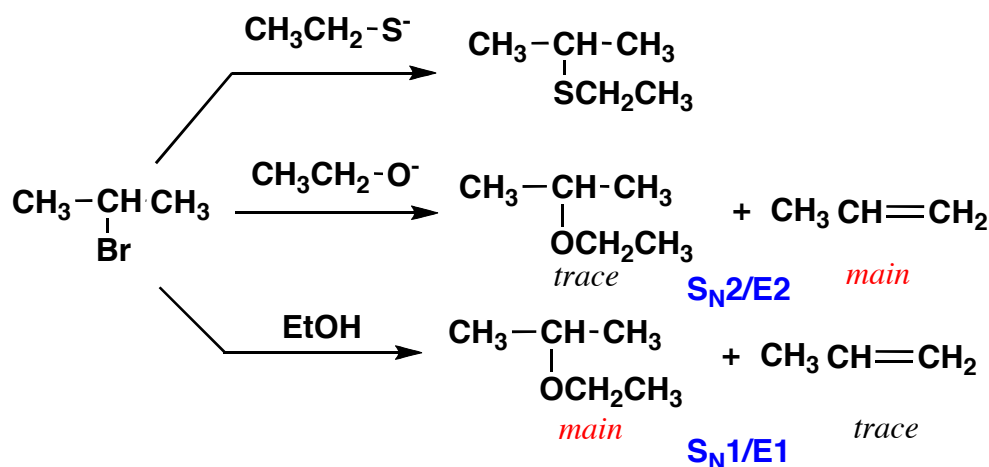
主生成物は 2-methyl-2-butene となる。





👉 上の反応でトランス体ができやすいことを説明できること。

比較的嵩高い第二級臭化物の場合に反応条件によって主にする反応形式がかわる。その例を次にまとめた。何故そのような結果となるか説明できること。



【コメント】CH₃CH₂S⁻とCH₃CH₂O⁻で、反応形式が異なっている。エタノールとエタンチオール（エタントール）のpKaを示すので、これを参考に説明できるように。

	pKa
EtOH	15.9
EtSH	10.5

* これまでの解説に基づいて、次の反応の結果を解説して下さい。

